

PUBLICATION NUMBER : 2000136287
PUBLICATION DATE : 16-05-00

APPLICATION DATE : 20-08-99
APPLICATION NUMBER : 11234264

APPLICANT : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : NAKAGAWA YOSHIKI;

INT.CL. : C08L 57/06 B41J 13/076 B65H 5/06 C08K 5/541 C08L 25/00 C08L 33/00 F16C
13/00 G03G 15/02 G03G 15/08 G03G 15/16

TITLE : COMPOSITION FOR ROLLER AND ROLLER THEREFROM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition useful for various rollers of an electronic copying machine or printer, capable of directly providing an alcohol-soluble nylon layer, etc., without treating with a primer, etc., by compounding a specific vinyl-based polymer.

SOLUTION: This composition contains a vinyl-based polymer containing at least one alkenyl group in a molecule, preferably having a ratio, which is the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight measured by gel permeation chromatography, of <18, and preferably having a number-average molecular weight of 500-100,000. The vinyl-based polymer preferably has the alkenyl group at the molecular end. The composition is preferably obtained by subjecting a vinyl-based monomer, such as an acrylic ester monomer, to atom-transfer radical polymerization to form a vinyl-based polymer having a halogen atom at the molecular end, and replacing the halogen atom with a substituting group having the alkenyl group.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-136287

(P2000-136287A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	メモコード (参考)
C 0 8 L 57/06		C 0 8 L 57/06	
B 4 1 J 13/076		B 4 1 J 13/076	
B 6 5 H 5/06		B 6 5 H 5/06	C
C 0 8 K 5/541		C 0 8 L 25/00	
C 0 8 L 25/00		33/00	

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-234264	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成11年8月20日 (1999.8.20)	(72) 発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-234433	(72) 発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
(32) 優先日	平成10年8月20日 (1998.8.20)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-242100		
(32) 優先日	平成10年8月27日 (1998.8.27)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ローラ用組成物およびそれからのローラ

(57) 【要約】

【課題】 プライマー処理などをすることなく、直接アルコール可溶性ナイロン層などを設けることができる電子複写機又はプリンター用ローラを得る。

【解決手段】 分子中にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(A)を含有する、電子複写機又はプリンターに用いるローラ用組成物、及び、該組成物を用いて製造されたローラ。

【従来の技術】例えば、電子複写機では、原稿像に対応した超電導像が形成される感応体により、超電導像が

吸引・吸着させ、給送されてくる用紙にそのトナーを転写させ、ついで用紙に担持されたトナーを熱溶融させることによって用紙に原稿像が複写されるようになっていく。

【0003】すなわち、前記電子複写機では、帯電、露光、現像、転写、定着、清掃、除電のプロセスをへることによって複写するように構成されており、前記各プロセスを遂行するために感光体の周囲の各所定位置には、感光体と接触してあるいは一定距離離間して各種ローラが設けられている。前記ローラの製造には、導電性のポリウレタンフォーム、クロロプレンゴム、EPラバーが多く用いられている。

【0004】しかしながら、特に帯電、現像、転写、清掃の各プロセスに用いられるローラは、感光体に接触するように使用される場合が多く、前記のごとき用途に前記のごとき材料からなるローラを用いた場合、ローラに含まれている未反応モノマー、オリゴマー、その他の非反応性添加物などの移行性物質が感光体に移行し、汚染し、結果として画像が不鮮明になる。

【0005】前記のごとき問題を解決するため、ローラの表面をナイロン系の材料でコーティングしたり、熱収縮チューブでカバーするなどして使用されている。また、ローラの比抵抗をコントロールするために、同様にローラの表面を半導電性の材料でコーティングしたりして用いられている。

【0006】しかし、従来のローラの場合、前記のごとき表面層のコーティングだけでは充分な接着力が得られないため、あらかじめプライマーでローラ表面を処理したり、導電性で接着力のよい、例えばエピクロルヒドリンゴムで被覆したのちコーティングされているが、導電性のローラと表面のコーティング層または熱収縮チューブとの間に接着層を設けているため、ローラの特徴がバラツキやすく、コストも高くなるという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、プライマー処理などをすることなく、直接アルコール可溶性ナイロン層などを設けることができる電子複写機又はプリンターのためのローラ用組成物を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するビニル系重合体(A)を含有する、電子複写機もしくはプリンターに用いるローラ用組成物である。また本発明は、上記ローラ用組成物を用いて製造されたローラでもある。以下に本発明を詳述する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のローラ用組成物においては、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するビニル系重合体(A)が使用される。(A)成分に含まれ

るアルケニル基の数は1分子内に少なくとも1個が必要であるが、1分子当たり平均1.1~4個が好ましい。また、アルケニル基は分子の側鎖又は末端のいずれに存在していても構わないが、良好なゴム弾性を得るためには分子の末端に存在するのが好ましい。

【0010】(A)成分の主鎖はビニル系重合体よりなるものであるが、ビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものをを用いることができる。本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロ

【0013】アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(A)の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に制限はない。しかし、二重結合性材料に

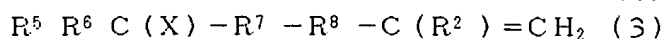
【0018】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「ラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体 (M_w/M_n が 1.1~1.5 程度) が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0020】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0021】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0022】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有する重合体を得られ、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、56



(式中、 R^2 は水素、またはメチル基、 R^5 、 R^6 は水素、または、炭素数 1~20 の 1 価のアルキル基、炭素数 6~20 の 1 価のアリール基、または炭素数 7~20 の 1 価のアラルキル、または他端において相互に連結したものの、 R^7 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または *o*-, *m*-, *p*-フェニレ

14頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0023】重合に用いられる開始剤としては、特に限定されないが、例えば、有機ハロゲン化物、特に、活性化された有機ハロゲン化物 (例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が挙げられる。これらの化合物を開始剤として用いた場合には、重合体末端にハロゲンを有するビニル系重合体を得ることができる。この末端ハロゲンを後述の方法により変換することによって末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。このような開始剤を具体的に例示すれば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$

(式中、 C_6H_5 は、フェニル基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) ; $R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(OR^4)$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(OR^4)$ (式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又は炭素数 7~20 のアラルキル基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) ; $R^3-C_6H_4-SO_2X$ (式中、 R^3 は、水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又は炭素数 7~20 のアラルキル基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) 等が挙げられる。

【0024】開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。この場合、一方の主鎖末端には前記開始剤に含まれる官能基に由来する官能基を有し、他方の末端にはハロゲンを有する重合体が製造される。上記の官能基としてアルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシシル基等が挙げられる。

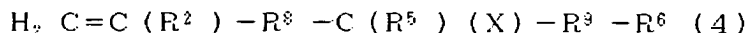
【0025】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 (3) に示す構造を有するものが例示される。

ン基、 R^8 は直接結合、または炭素数 1~20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、X は塩素、臭素、またはヨウ素) 置換基 R^5 、 R^6 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^5 と R^6 は他端において連結し

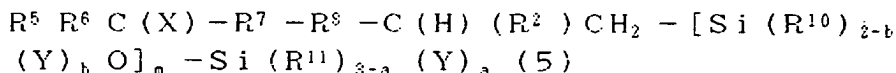
(6) 000-136287 (P2000-136287A)

て環状骨格を形成していてもよい。

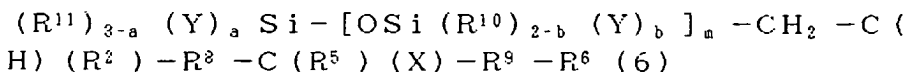
【0026】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物と



(式中、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は上記に同じ。 R^9 は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。 X は上記に同じ。) R^8 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^9 として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^7 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^9 としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 C

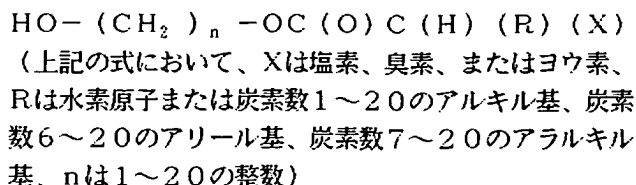


(式中、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 X は上記に同じ。 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} または R^{11} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y

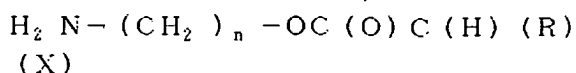


(式中、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

【0030】ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



【0031】アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



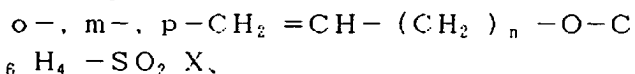
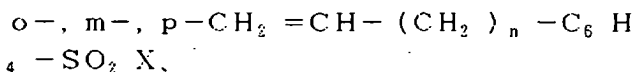
(上記の式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、 n は1~20の整数)

【0032】エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

してはさらに一般式(4)で示される化合物が挙げられる。

(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0027】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、



(各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)等である。

【0028】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(5)に示す構造を有するものが例示される。

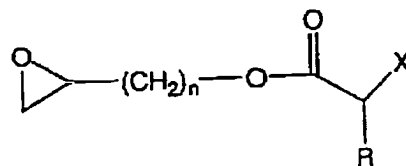
が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

【0029】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(6)で示される構造を有するものが例示される。

ず、下記のようなものが例示される。

【0033】

【化1】

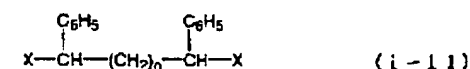
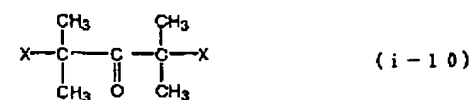
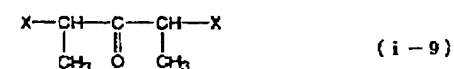
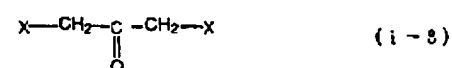
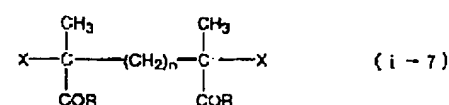
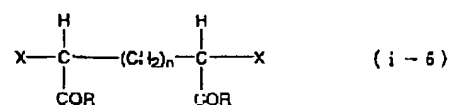
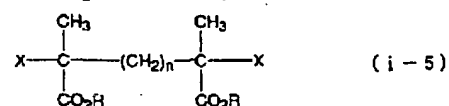
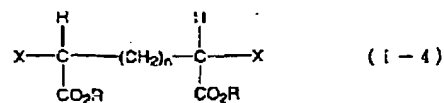
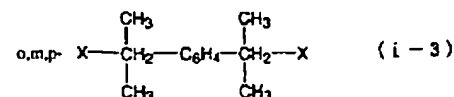
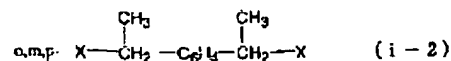
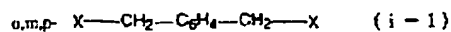


【0034】(上記の式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、 n は1~20の整数)

【0035】さらに、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うこともできる。このような場合、ハロゲンを1分子内に2つ以上有するビニル系重合体が製造される。上記の2つの開始点を有する開始剤を具体的に例示すれば、

【0036】

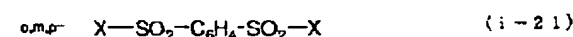
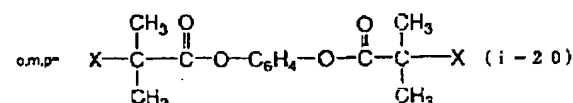
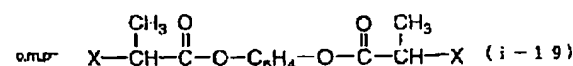
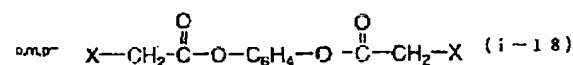
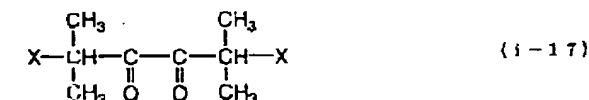
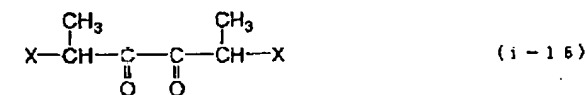
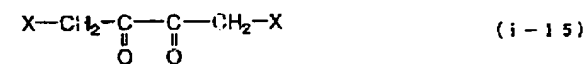
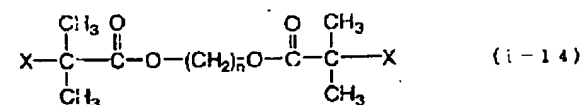
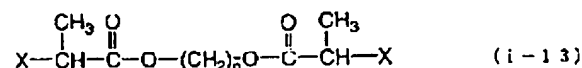
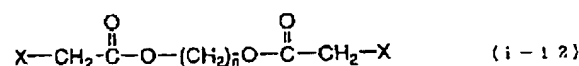
【化2】



【0037】(式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、0～20の整数を表す。);

【0038】

【化3】



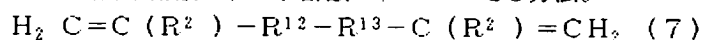
【0039】(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。)等が挙げられる。

【0040】上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体を用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子を添加することができる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することができる。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケ

ルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2 \cdot (\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

【0041】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0042】上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチ



(式中、2個の R^2 は水素またはメチル基を示し、互いに同一でも異なってもよい。 R^{12} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 R^{13} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0045】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは



(式中、 R^2 は上記に同じ、 R^{14} 、 R^{15} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{16} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す) R^{14} 、 R^{15} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0048】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有するモノ

ル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 CO_2 を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0043】重合は、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。

【0044】アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(A)は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式(7)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

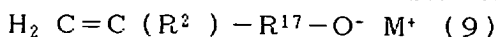
所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0046】(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

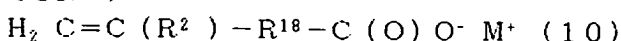
【0047】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(8)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

子化合物と反応させる方法。

【0049】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(9)あるいは(10)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^2 、 M^+ は上記に同じ。 R^{17} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^2 、 M^+ は上記に同じ。 R^{18} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい) などが挙げられる。

【0050】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法としては、特に限定されないが、例として、ラジカル重合にお

四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化物を連鎖移動剤に用いる方法（連鎖移動剤法）；反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法（原子移動ラジカル重合法）；等が挙げられる。前述の2つの方法により得られる重合体はいずれも末端に炭素－ハロゲン結合を有するため、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得る方法として好ましいが、分子量、分子量分布等のコントロールが容易である点から、後者の原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0051】またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（A）は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

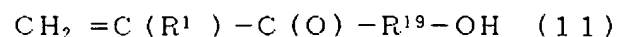
（A－g）ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

（A－h）アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

（A－i）（メタ）アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

（A－j）アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

（A－k）ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式（11）：



（式中、 R^1 は下記と同じ。 R^{19} は炭素数2～20の2価の有機基を表す。）で示される化合物、例えばメタクリル酸2－ヒドロキシアピルを反応させる方法；等が挙げられる。

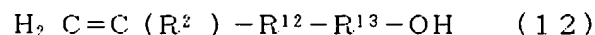
【0052】本発明では（A－a）（A－b）のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から（A－b）の方法がさらに好ましい。

【0053】反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること（原子移動ラジカル重合法）により得る、末端に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から（A－f）の方法がさらに好まし

い。

【0054】水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

（B－a）ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式（12）に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



（式中、 R^2 、 R^{12} 、 R^{13} は上記に同じ）

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0055】（B－b）リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10－ウンデセノール、5－ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

（B－c）例えば特開平5－262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

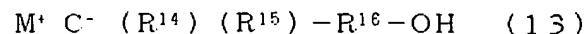
（B－d）例えば特開平6－239912、特開平8－283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

（B－e）例えば特開平6－116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0056】（B－f）例えば特開平4－132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0057】（B－g）反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式

（13）に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



（式中、 R^{14} 、 R^{15} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{16} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す）

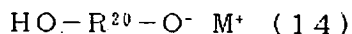
R^{14} 、 R^{15} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好まし

(10) 00-136287 (P2000-136287A)

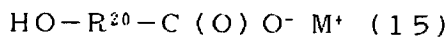
い。

【0058】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0059】(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(14)あるいは(15)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{20} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ は前記に同じ)



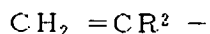
(式中、 R^{20} および M^+ は前記に同じ)等が挙げられる。

【0060】本発明では(B-a)~(B-e)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

【0061】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

【0062】本発明のローラ用組成物は、第一の態様によれば、(A)成分の他に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する硬化剤(B)、及び、ヒドロシリル化触媒(C)を更に含有するものである。この態様では、(A)成分は、(B)成分とヒドロシリル化反応して硬化する成分であり、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するため、ヒドロシリル化反応が起こって高分子状となり、硬化する。

【0063】なお、第一の態様におけるアルケニル基とは下記一般式に示される基である。



(式中、 R^2 は水素又はメチル基である)

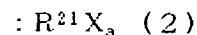
【0064】本発明の第一の態様のローラ用組成物に使用する(B)成分である分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する硬化剤は、(A)成分である分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するビニル系重合体の硬化剤として作用する成分である。(B)成分が分

ましくは2~20個、さらには2~15個、特に3~12個のヒドロシリル基を有するため、それぞれのヒドロシリル基が(A)成分の分子中に存在するアルケニル基と反応して硬化する。前記ヒドロシリル基の個数が2個より少ないと、本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合の硬化速度が遅くなり、硬化不良を起こす場合が多くなる。また、該ヒドロシリル基の個数が50個より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性、したがって本発明の組成物の安定性がわるくなり、そのうえ硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存しやすくなり、ボイドやクラックの原因となりやすくなる。

【0065】前記ヒドロシリル基を1個有するとはSiHを1個有することといい、SiH₂の場合にはヒドロシリル基を2個有することになるが、Siに結合するHは、異なるSiに結合する方が硬化性がよく、また、ゴム弾性の点からも好ましい。

【0066】(B)成分の分子量は、要すれば使用される後述する(E)成分の分散性やローラ加工性などの点から数平均分子量(M_n)で30,000以下であるのが好ましく、さらには20,000以下、特に15,000以下が好ましい。(A)成分との反応性や相溶性まで考慮すると300~10,000がより好ましい。

【0067】前記のごとき(B)成分の構造について特に制限はないが、例えば一般式(2)

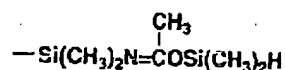
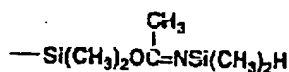
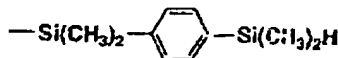
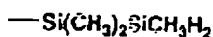
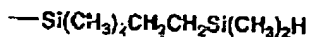
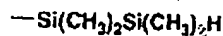


(式中、Xは少なくとも1個のヒドロシリル基を含む基、 R^{21} は炭素数2~150の1~4価の炭化水素基、aは1~4から選ばれる整数、ただし、Xに1個のヒドロシリル基しか含まれない場合、aは2以上である)で示され、平均分子量が30,000以下であるヒドロシリル基を含有する炭化水素系硬化剤が具体例としてあげられる。

【0068】一般式(2)中、Xは少なくとも1個のヒドロシリル基を含む基を表わすが、その具体例としては、例えば $-\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$ 、 $-\text{SiH}_n(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-n}$ 、 $-\text{SiH}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$ (以上の $n=1\sim3$)、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ などのケイ素原子を1個だけ含有するヒドロシリル基、

【0069】

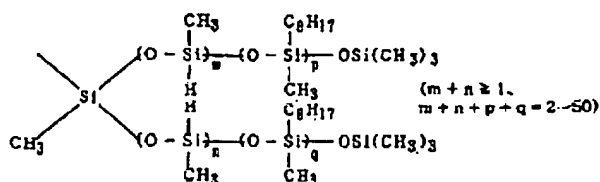
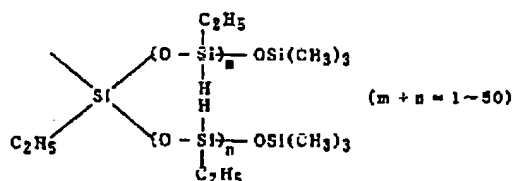
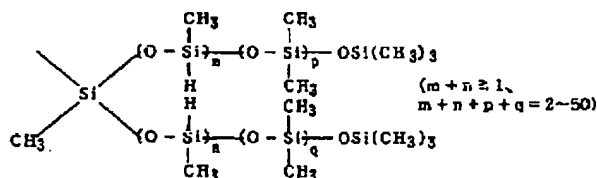
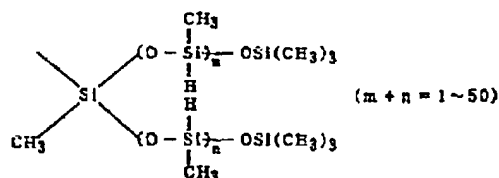
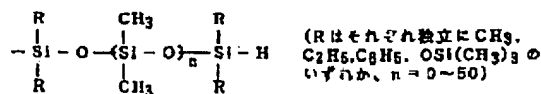
【化4】



【0070】などのケイ素原子を2個以上含むヒドロシリル基、

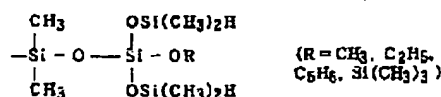
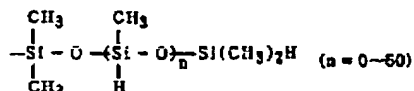
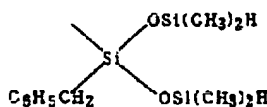
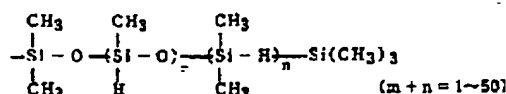
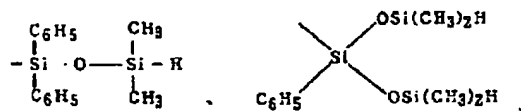
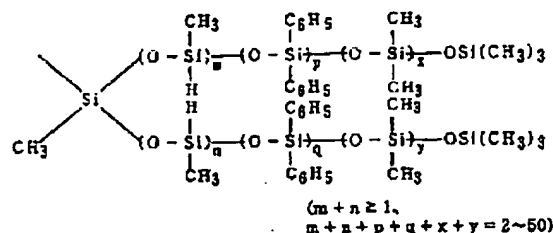
【0071】

【化5】



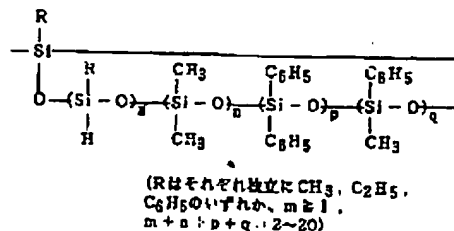
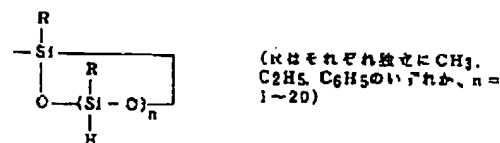
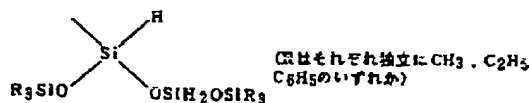
【0072】

【化6】



【0073】

【化7】



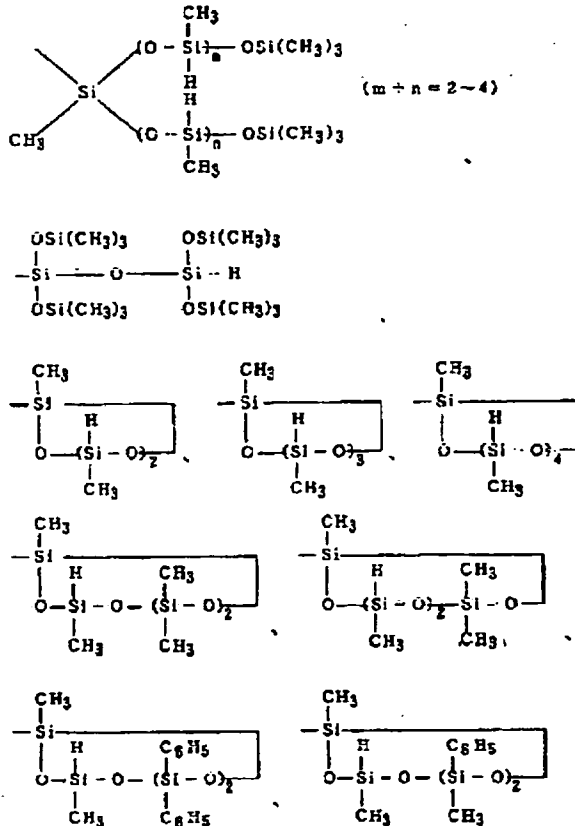
【0074】などで示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ヒドロジエンシロキサンより誘導されたヒドロシリル基などがあげられる。なお、式中、m個の単位とp個の単位、n個の単位とq個の単位、m個の単位とp個の単位とx個の単位、n個の単位とq個の単位とy個の単位、m個の単位とn個の単位、さらにはm個の単位とn個の単位とp個の単位とq個の単位がブロック結合で結合しているように記載されているが、これらはブロック結合でもランダム結合でもよい。以下の記載においても同様である。

(12) 00-136287 (P2000-136287A)

【0075】前述の各種のヒドロシル基のうち、
(B)成分であるヒドロシル基含有炭化水素系硬化剤
が他の有機重合体との相溶性を損う可能性が少ないとい
う点から、ヒドロシル基を構成する部分の分子量が5
00以下であるのが好ましく、さらにヒドロシル基の
反応性も考慮すれば、下記のもの好ましい。

【0076】

【化8】

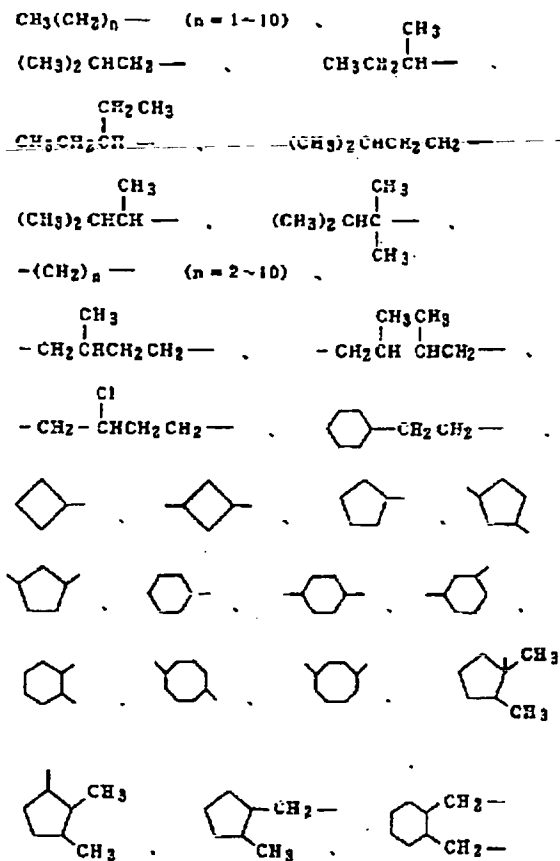


【0077】なお、以上の基を(化8)で示される基と
もいう。

【0078】一般式(2)中、 R^{21} は炭素数2~150
の1~4価の炭化水素基を表わし、重合体からなる基で
あってもよい。具体例としては、

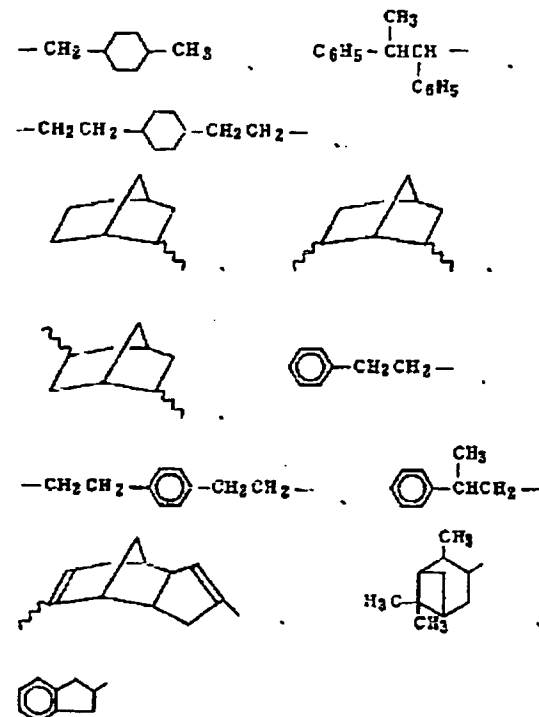
【0079】

【化9】



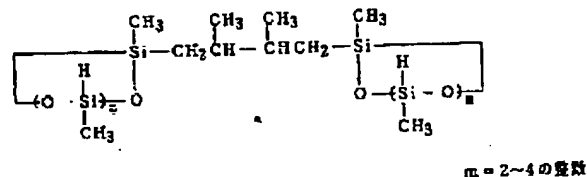
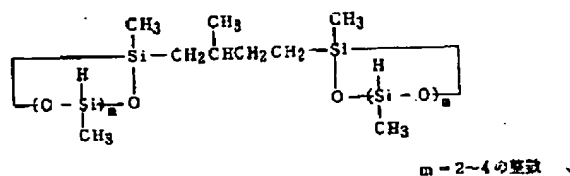
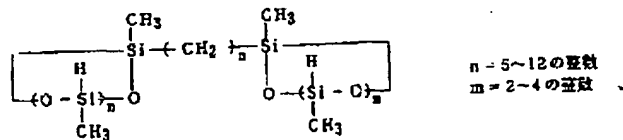
【0080】

【化10】



【0081】など(これらは特開平3-95266号公
報などに記載されている)、また R^{21} が重合体からなる
基の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテ
ン、イソブチレンなどのような炭素数2~6のオレフィ
ン系化合物など。

手を1~4個有するもの、ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、前記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりしたのち水素添加したもので、結合手を1~4個有するものなどがあげられる。前記のごとき R^{21} およびXを有する一般式(2)で表わされる炭化水素系硬化剤の中でも、 R^{21} が炭素数5~20の炭化水素基で、Xが(化8)で示される基の場合の組合わせが、反応性をあげ、良好な網目構造をとらせる点と、(A)成分との相溶性の点から好ましい。



【0084】などがあげられる。

【0085】(B)成分であるヒドロシジル基含有炭化水素系硬化剤の製法については特に制限はなく、任意の方法で製造すればよい。例えば(i)分子内にSiCl基をもつ炭化水素系硬化剤を LiAlH_4 、 NaBH_4 などの還元剤で処理して該硬化剤中のSiCl基をSiH基に還元する方法、(ii)分子内にある官能基 X^1 をもつ炭化水素系化合物と分子内に前記官能基 X^1 と反応する官能基 Y^1 およびヒドロシジル基の両者を有する化合物とを反応させる方法、(iii)アルケニル基を含有する炭化水素系化合物に対して少なくとも2個のヒドロシジル基をもつポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシジル化することにより、反応後もヒドロシジル基を該炭化水素系化合物の分子中に残存させる方法などが例示される。

【0086】前記方法のうち、(iii)の方法が製造工程が一般に簡便なため好適に用いることができる。この場合、一部のポリヒドロシラン化合物のヒドロシジル基の2個以上が炭化水素系化合物のアルケニル基と反応して分子量が増大することがあるが、このように分子量が増大したものを含むものを(B)成分として用いても何ら差しつかえない。

【0087】(B)成分としてポリシロキサン系硬化剤

【0082】これらの中でも R^{21} の炭素数が5~12の炭化水素基であることが、原料が容易に入手できる点から好ましく、Xが(化8)で示される基の中でも環状ポリシロキサン化合物であることが、(A)成分との相溶性がよりよくなる点から好ましい。この組合わせによって得られる化合物が、炭化水素系硬化剤としては好ましい。その具体例としては、例えば

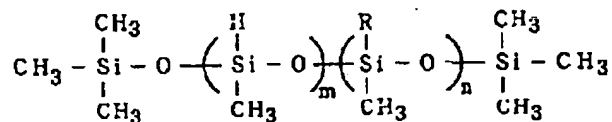
【0083】

【化11】

も使用することができる。具体例としては、下記のごとき鎖状、環状のポリオルガノハイドロジェンシロキサン(ポリオキシアルキレン変性体、スチレン類変性体、オレフィン変性体などを含む)があげられる。

【0088】

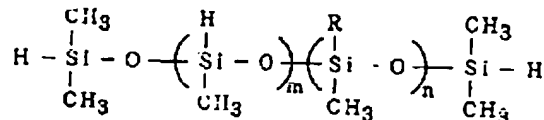
【化12】



【0089】(m、nは整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rはメチル基、分子量が100~10,000のポリオキシアルキレン基または炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。Rが複数個含まれる場合、これらは同じである必要はない。)

【0090】

【化13】



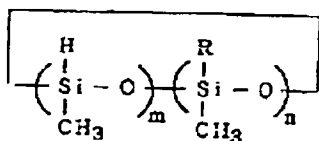
【0091】(m、nは整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 2

(特 4) 00-136287 (P2000-136287A)

$\leq m$, $0 \leq n$, Rはメチル基、分子量が100~10,000のポリオキシアルキレン基または炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有していてもよい。Rが複数個含まれる場合、これらは同じである必要はない。)

【0092】

【化14】



【0093】(m , n は整数、 $3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 19$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、Rはメチル基、分子量が100~10,000のポリオキシアルキレン基または炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有していてもよい。Rが複数個含まれる場合、これらは同じである必要はない。)

【0094】(A)成分との相溶性をよりよくするためには、前記Rがフェニル基を含有しているものが好ましい。さらに入手のしやすさから $-CH_2-CH_2-C_6H_5$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5$ が、また、貯蔵安定性の点から $-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5$ が好ましい。

【0095】本発明の第一の態様においては、前記(A)成分、(B)成分とともに(C)成分であるヒドロシリル化触媒が使用される。(C)成分であるヒドロシリル化触媒については特に制限はなく、その具体例としては、有機過酸化化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。

【0096】上記ラジカル開始剤としては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*tert*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン等のジアルキルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド；過安息香酸-*tert*-ブチル等の過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル等のペルオキシジカーボネート；1,1-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のペルオキシケタ

ール等が挙げられる。

【0097】また、上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金/ホスファイト錯体、白金(O)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等の白金化合物が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。上記ヒドロシリル化触媒のうち、遷移金属触媒が好ましく、白金化合物がより好ましい。

【0098】本発明の第一の態様のローラ用組成物は、前記(A)~(C)成分から調製される。(A)成分および(B)成分の使用割合は、(A)成分中のアルケニル基1モル当り(B)成分中のヒドロシリル基が0.2~5.0モル、さらには0.4~2.5モルになるように使用するのがゴム弾性の点から好ましい。また、(C)成分であるヒドロシリル化触媒の使用量は、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して 10^{-1} ~ 10^{-6} モルの範囲で用いられる。

【0099】前記のごとき本発明のローラ用組成物には、要すれば導電性を付与するためのカーボンブラックや金属微粉末、さらには第4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを含有する有機化合物もしくは重合体、エーテルエステルアミドもしくはエーテルアミドイミド重合体、エチレンオキサイド-エピハロヒドリン共重合体、メトキシポリエチレングリコールアクリレート重合体などで代表される導電性ユニットを有する化合物または高分子化合物などの有機帯電防止剤などの導電性を付与する化合物(E)成分)や、加工性やコストを改善するための充填剤、保存安定剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料などが添加される。

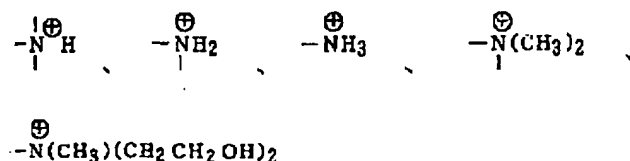
【0100】前記カーボンブラックとしては、例えば平均粒径15~19 μm 程度のものが好ましく使用され、具体例としては熱分解法で得られるECカーボンなどがあげられる。

【0101】また、前記金属微粉末としては、例えば平均粒径0.1 μm ~3 μm 程度の金属粉末が好ましく使用され、具体例としてはNiパウダーなどがあげられる。

【0102】前記第4級アンモニウム塩基(例えば

【0103】

【化15】



【0104】などの基)、カルボン酸基(—COOH基の他、—COONa基、—COOK基のごときカルボン酸塩基も含まれる)、スルホン酸基(—SO₃H基の他、—SO₃Na基、—SO₃K基のごときスルホン酸塩基も含まれる)、硫酸エステル基(—OSO₃Na、—OSO₃Kなどの基)、リン酸エステル基(—OPO₃K₂などの基)を含有する有機化合物もしくは重合体としては、例えば第4級アンモニウムクロライド、第4級アンモニウムサルフェート、第4級アンモニウムナイトレートなどの第4級アンモニウム塩基含有有機化合物、ポリビニルベンジル型カチオンやポリアクリル酸型カチオンのような第4級アンモニウム塩基含有重合体、高級脂肪酸のアルカリ金属塩のごときカルボン酸基含有有機化合物、アイオノマーのごときカルボン酸基含有重合体、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネートなどのスルホン酸基含有有機化合物、ポリビニルベンジル型スルホネート、ポリアクリル酸型スルホネートなどのスルホン酸基含有重合体、アルキルサルフェートのごとき硫酸エステル基含有有機化合物、アルキルホスフェートなどのリン酸エステル基含有有機化合物などがあげられる。

【0105】前記化合物以外の、例えばアルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン型、アルキルアラニン型のごとき両性系の有機帯電防止剤や、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルのごとき非イオン系の有機帯電防止剤なども使用しうる。前記エーテルエステルアミドもしくはエーテルアミドイミド重合体とは、重合体中にエーテル結合とエステルアミド結合もしくはエーテル結合エステルアミド結合で表わされる基を有し、重合体全体として導電性を付与するものである。また、前記エチレンオキサイドーエピハロヒドリン共重合体とは、エピクロヒドリンなどのエピハロヒドリンとエチレンオキサイドとを共重合されたものである。さらに、前記メトキシポリエチレングリコールアクリレートとは、メトキシポリエチレングリコールとアクリル酸とのエステルの重合体のことである。

【0106】前記有機帯電防止剤のうちでは、例えば第4級アンモニウム塩基、カルボン酸基もしくはスルホン酸基を含有するアクリル系オリゴマー、マレイミド共重合体、アクリルイミド共重合体、あるいはポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミドイミド、エチレンオキサイドーエピハロヒドリン共重合体、メトキシポリ

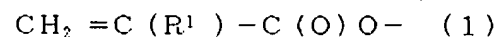
エチレングリコールアクリレートのオリゴマーなどが好ましく用いられる。前記有機帯電防止剤が重合体の場合、液状であるのが望ましいので、平均分子量は液状になる範囲のものが好ましい。

【0107】(A)～(C)成分からなる本発明のローラ用組成物に、(E)成分である導電性を付与する化合物を加える場合の添加量としては特に限定されないが、通常、(A)～(C)成分の合計量に対して約0.01～30%であり、硬化物の比抵抗が10³～10¹⁰Ω・cmになるように加えられる。(E)成分としてカーボンブラックや金属粉末を用いる場合には、通常、比抵抗は主として10³～10⁶Ω・cmにされる。また、

(A)～(C)成分からなる本発明のローラ用組成物に前記のごとき有機帯電防止剤を加える場合の添加量としては、(A)～(C)成分の合計量に対して約0.5～30%である。この場合には、比抵抗を10⁷～10¹⁰Ω・cmにするのに主として用いられる。

【0108】前記のごとき(A)～(C)成分からなる本発明の組成物、さらに要すれば使用される(E)成分などの成分を加えた組成物は、例えば中心にSUS製のシャフトを設置した金型に注型、射出、押出成形などし、30～150℃、好ましくは80～140℃程度の温度で1時間～10秒、好ましくは20～1分程度加熱硬化させることによって、電子複写機またはプリンターが有する感光体に接触させて使用可能な各種ローラまたは用紙を給送する各種ローラに成形することができる。半硬化後、後硬化させてもよい。

【0109】本発明の第二の態様によれば、(A)成分のビニル系重合体に含まれるアルケニル基が重合性の炭素-炭素二重結合である。好ましくは、アルケニル基が下記一般式(1)で表されるものである。



(式中、R¹は水素原子、メチル基、—CN、又は、酸素原子を含んでよい炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。)

【0110】一般式(1)において、R¹の具体例としては特に限定されず、例えば、—H、—CH₃、—CH₂CH₃、—(CH₂)_nCH₃(nは2～19の整数を表す)、—C₆H₅、—CH₂OH、—CN等が挙げられるが、好ましくは—H、—CH₃である。

【0111】この態様では、重合性の炭素-炭素二重結合が重合することによって架橋反応が進行し、硬化物が得られるが、(D)成分として重合開始剤を添加し、加熱や光照射等を行うことによって、重合を迅速に行うことができる。(D)成分としては、例えば熱開始剤、光

重合開始剤等が挙げられる。

【0112】熱開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸塩、及びレドックス開始剤が含まれる。適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0113】適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigono 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0114】適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなビナコール等が挙げられる。

【0115】好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、tert-ブチルパーオキシビバレート、及びジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0116】本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このとき触媒は、重合反応を促進する。

典型的には、重合体(A)及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。上記熱開始剤として混合物を使用することも可能であり、通常、重合体(A)及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部添加することができる。

【0117】光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ベンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3, 9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0118】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ポレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0119】光重合開始剤の添加量は系をわずかに光活性化するだけの量でよい。光重合開始剤の添加量には特に制限はないが、この組成物の重合体100重量部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

【0120】本発明の第二の態様のローラ用組成物には、必要に応じて、前述の導電性を付与する化合物

(E)を添加することができる。ローラ用組成物に、

(E)成分である導電性を付与する化合物を加える場合

の添加量としては特に限定されないが、通常、(A)成分に比べて、(E)成分の添加量は、(A)成分の添加量の1/10以下である。

が $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ になるように加えられる。

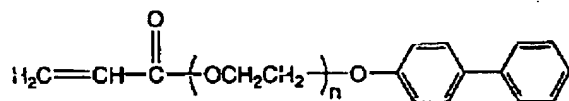
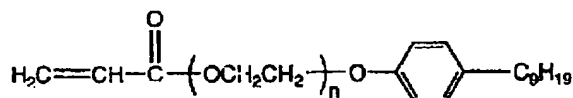
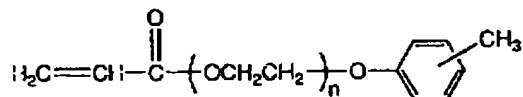
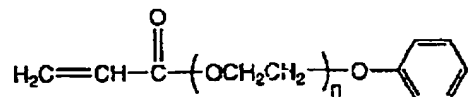
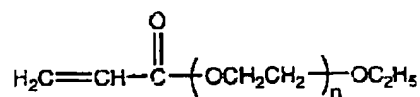
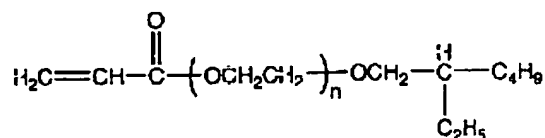
【0121】(E)成分としてカーボンブラックや金属粉末を用いる場合には、通常、比抵抗は主として $10^3 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ にされる。(E)成分として有機帯電防止剤を加える場合には、比抵抗を $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのに主として用いられ、添加量としては(A)成分に対して約0.5～30%が好ましい。

【0122】本発明の第二の態様のローラ用組成物には必要に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーを添加しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。

【0123】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

【0124】

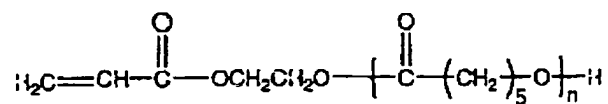
【化16】



【0125】

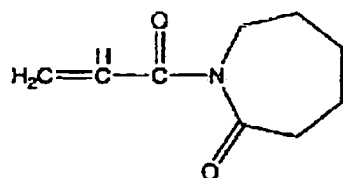
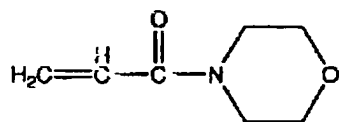
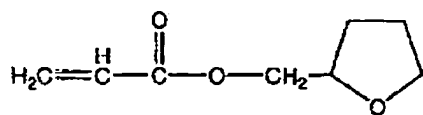
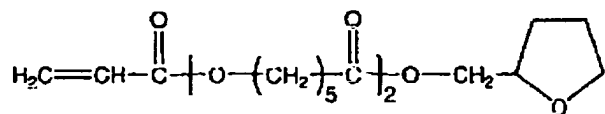
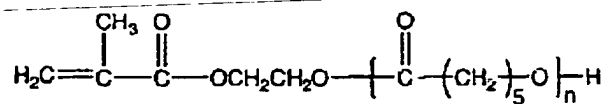
【化17】

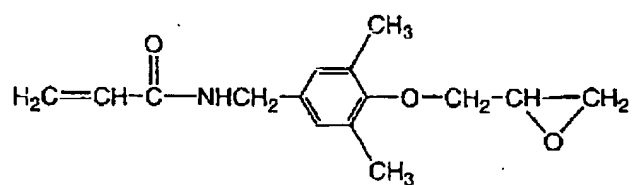
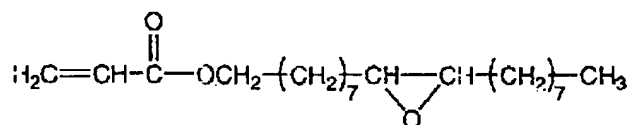
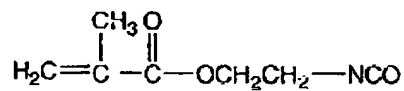
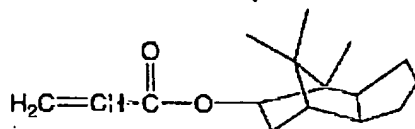
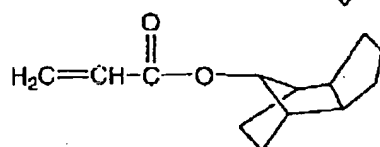
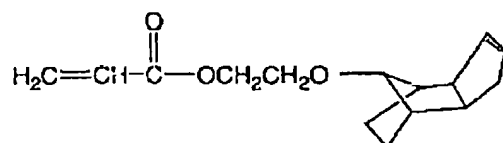
(제 8) 00-136287 (P2000-136287A)



【0126】

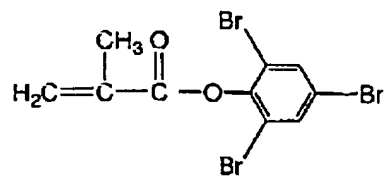
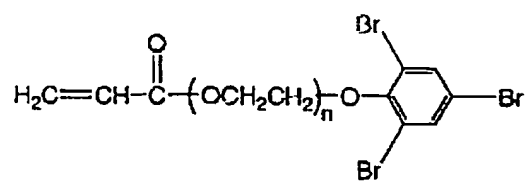
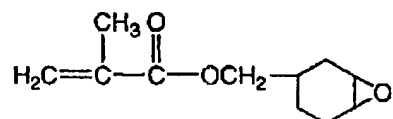
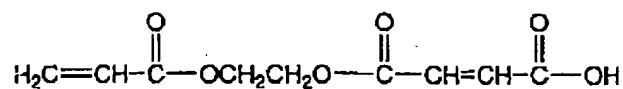
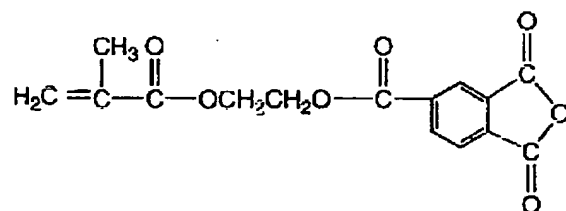
【化18】





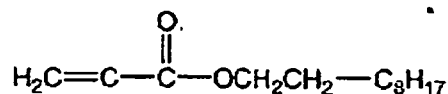
【0127】

【化19】



【0128】

【化20】



【0129】スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0130】多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0131】オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペン

タエリスリトールトリアクリレート等)を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0132】これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる重合開始剤及び硬化条件により選択される。また、(メタ)アクリル系基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0133】本発明の第二の態様のローラ用組成物は要すれば、加工性やコストを改善するための充填剤、保存安定剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料などが添加されてよい。

【0134】本発明の第二の態様のローラ用組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その(D)成分の重合開始剤の性質に応じて、加熱や光照射が行われる。光照射の場合には、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光又は電子線の照射が行われる。

【0135】本発明の第二の態様のローラ用組成物を上記方法により硬化させることによって、電子複写機またはプリンターが有する感光体に接触させて使用可能な各種ローラまたは用紙を給送する各種ローラに成形することができる。半硬化後、後硬化させてもよい。特に、光重合開始剤を用いた組成物においては、短時間の光又は電子線照射によって成形体を得ることができる。

【0136】本発明の第一及び第二の態様のローラ用組成物を硬化して成形されたローラは、接着性がよいため、表面をナイロン系の材料でコーティングしたり、熱収縮チューブでカバーしたりする際にも、従来のポリウレタン製などのローラのようにあらかじめプライマー処理したり、エピクロルヒドリンゴムで被覆したりすることなく使用しうる。この結果、中間層によるローラ特性のバラツキが抑制され、製造コストも安くしうる。

【0137】また、製造されたローラは、比抵抗が $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ のものであり、特にカーボンブラックを用いた場合には $10^3 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、有機帯電防止剤を用いた場合には $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ のものにもすることができる。

【0138】このようにして製造されたローラに、有機帯電防止剤や少量のカーボンブラックを添加したナイロン、アクリル系樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂などの表面層(高分子保護層)を形成してもよい。

【0139】表面層は厚さが $15 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ で、コーティングまたはチューブにして被覆することにより形成される。

【0140】表面層の比抵抗としては $10^7 \sim 10^{11} \Omega$

いられ、感光体の帯電に用いる場合には、シャフトと表面との抵抗が0.1~100MΩ、好ましくは1~30MΩのものが、トナーの転写に用いる場合で100~1000MΩのものが用いられる。また、非磁性トナーの現像ローラに用いる場合には、0.01~10MΩのローラ抵抗になるように調整して用いられる。

【0141】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0142】(製造例1)アルケニル基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成

還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr(28.0g、0.20mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(55.9mL)を加え、オイルバス中70℃で40分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(1.00kg)、2、5-ジブromoアジピン酸ジエチル(117g、0.325mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.7mL、1.41g、8.1mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(4.00kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(8.5mL、7.06g、0.041mol)を追加した。反応開始より370分経過後に1,7-オクタジエン(1.57L、1.17kg、10.65mol)、トリアミン(20.4mL、16.8g、97.2mol)を加え、引き続き70℃で220分加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することにより重合体[1]を得た。重合体の数平均分子量は21300、分子量分布は1.36であった。

【0143】還流管付10Lセパラブルフラスコに、上記重合体[1](732g)、安息香酸カリウム(25.5g)、N,N-ジメチル酢酸アミド(700mL)を仕込み、窒素気流下100℃で12時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチルアセトアミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分(KBrおよび余剰な安息香酸カリウム)を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体[2]を得た。

【0144】還流管付2L丸底フラスコに、重合体[2](732g)、珪酸アルミ(150g、協和化学

製、キョーワード700PEL)、トルエン(4.0L)を仕込み、窒素気流下100℃で3時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することによりアルケニル基末端ポリ(アクリル酸ブチル)(以下、重合体[3]という)を得た。重合体[3]の数平均分子量は21800、分子量分布は1.31であった。重合体[3]一分子当りに導入された平均アルケニル基数を¹H NMRにより求めたところ、3.4個であった。

【0145】(製造例2)アクリロイル基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成

還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr(28.0g、0.20mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(55.9mL)を加え、オイルバス中70℃で40分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(1.00kg)、2、5-ジブromoアジピン酸ジエチル(117g、0.325mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.7mL、1.41g、8.1mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(4.00kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(8.5mL、7.06g、0.041mol)を追加した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりBr基末端重合体(以下、重合体[4]という)を得た。重合体[4]の数平均分子量は19500、分子量分布は1.17であった。

【0146】上記重合体[4](300g)をN,N-ジメチルアセトアミド(300mL)に溶解させた後、アクリル酸カリウム(7.34g:モノトキシカリウムとアクリル酸を反応させることにより合成した)を加え、窒素雰囲気下、70℃で3時間加熱攪拌した。この混合液をトルエン500mLで希釈し、温水で数回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥させ、活性アルミナカラムに通した後、トルエンを減圧留去することによりアクリロイル基末端重合体(以下、重合体[5]という)を得た。重合体[5]の数平均分子量は20200、分子量分布は1.19であった。重合体[5]一分子当りに導入された平均アクリロイル基数を¹H NMR分析により求めたところ、2.1であった。

【0147】(実施例1)ローラ用組成物およびローラの作成(1)

重合体[3]100部、α-メチルスチレン変性ポリヒドロメチルシロキサン(SiH価3.70mmol/g)6.29部、カーボンブラック(#55G、旭カーボン製)15部、酸化防止剤(イルガノックス1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)1部、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(1.32×10⁻⁴mol/mL;

キシレン溶液) 0.075 ml を混合し、減圧攪拌脱泡した。得られた組成物の粘度は、130 Pa・s であった。これを直径 8 mm の SUS 製シャフトの廻りに厚さ約 4 mm の層が形成できるような金型に、射出圧 1.0 MPa で液状射出成型機を用いて常温にて注入した。その後、金型を 160℃ の環境下で 30 分間静置して硬化させたところ、半導電性ゴム弾性体からなるローラが得られた。

【0148】(実施例 2) ローラ用組成物およびローラの作成 (2)

重合体 [5] 100 部、カーボンブラック (#55 G、旭カーボン製) 15 部、p-メトキシフェノール 0.1 部 (20% 酢酸エチル溶液として 0.5 部加えた)、有機過酸化物パーヘキサ 3 M (1, 1-ジ (t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール; 日本油脂 (株) 製) をよく混合し、減圧攪拌脱泡した。得られた組成物の粘度は、110 Pa・s であった。これを直径 8 mm の SUS 製シャフトの廻りに厚さ約 4 mm の層が形成できるような金型に液状射出成型機を用いて注入した。この金型を 150℃ の環境下で 30

分間静置して硬化させたところ、半導電性ゴム弾性体からなるローラが得られた。実施例 1~2 で得られたローラの硬度、ローラ抵抗、外径精度、感光体汚染性を評価した結果を表 1 に示した。

【0149】JISA 硬度は、JIS K6253-1 993 に準拠して測定した。アスカー C 硬度は、高分子計器製アスカー C 型ゴム硬度計を用いて測定した。ローラ抵抗値は、シャフトの両端に 500 g (計 1 kg) の荷重をかけて、金属プレート上に設置し、シャフト/プレート間に DC 100 V 印加時の抵抗を測定した。外径は、レーザー外径測定装置にて測定した。感光体汚染性の評価は、市販のレーザービームプリンターから取り外した OPC (有機感光体) に対して、ローラの両端に 500 g (計 1 kg) の荷重をかけて押しつけた状態で、40℃×90% の環境試験器中に 7 日間静置した後取り外し、OPC の外観の観察及びレーザービームプリンターに戻しての画像評価をすることにより行った。

【0150】

【表 1】

	硬度		ローラ抵抗 (Ω)	外径 (mm)		感光体汚染性		タック
	JISA	アスカー C		平均	最大最小差	外観観察	画像評価	
実施例 1	14	38	3.91E+09	18.099	0.015	汚染なし	良好 ^{a)}	やや有り
実施例 2	37	58	1.01E+06	18.116	0.012	汚染なし	良好	なし

a) 良好: OPC をプリンターに戻して、1 枚目のプリントアウトから、良好なプリント画像が得られた。

【0151】表 1 に示したように、本実施例の組成物からは、低硬度でかつ、後加工なしでも外径寸法精度の優れたローラが得られた。また、未反応性オリゴマーや低分子物質を含有しないためブリード現象がないため、感光体や中間転写体を汚染することがなく、現像、帯電、転写ローラやクリーニングローラ等として使用した場合の信頼性が非常に高い。

【0152】今回の実施例のローラは、ローラ抵抗が $10^6 \Omega$ から $10^9 \Omega$ であったが、カーボンブラックの種類や添加量、または分散剤の添加により、抵抗値を制御可能である。また、得られたローラに対して表面にナイロン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂等の表面層をコーティングすることにより、表面のタック性をなくし、表面状態をコントロールすることが可能である。目的に応じた表面層を形成することにより、各種ローラに用いることが可能である。

【0153】以上のように本実施例のアクリル系重合体を主成分とした組成物は、常温で液状であるため導電付与材等の配合作業性に優れ、かつ、硬化速度も速いため、液状射出成型が可能であり成型性に優れる。また、そもそも低粘度であるため、低粘度化するために非反応

性の希釈剤や可塑剤等を添加する必要がないため、表面層をコーティングしなくても、ローラが直接接する感光体や中間転写体等への汚染物質の移行が全くなく、また、耐熱性にも優れるため、現像ローラ、転写ローラ、帯電ローラ等として長期間使用しても感光体や中間転写体の汚染による画質の劣化がない信頼性が高いローラが得られる。

【0154】

【発明の効果】本発明によれば、耐候耐熱性に優れたビニル系重合体、特にアクリル系重合体を主成分とする半導電性ゴム弾性体からなる感光体汚染がなく、長期信頼性に優れたローラが得られる。アルケニル末端重合体の付加型硬化、重合性炭素-炭素二重結合基のラジカル硬化により架橋するため、硬化速度が速く、成型性が優れる。

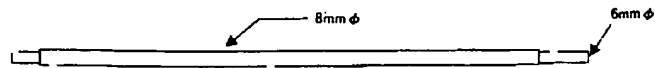
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 及び 2 でローラ製造のために用いたシャフトの側面図である。

【図 2】実施例 1 及び 2 で製造したローラの側面図である。

【図 3】実施例 1 及び 2 で製造したローラの断面図である。

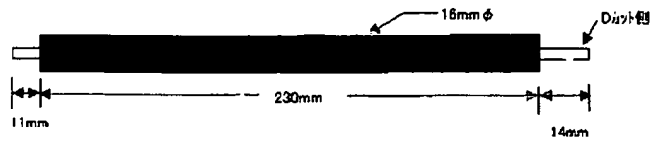
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 L 33/00		F 16 C 13/00	A
F 16 C 13/00		G 03 G 15/02	101
G 03 G 15/02	101		501D
	15/08		103
	15/16	C 08 F 8/00	
	21/10	C 08 K 5/54	
// C 08 F 8/00		G 03 G 21/00	312